

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-138319

(43)Date of publication of application : 20.05.1994

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
B29C 55/02
C08J 5/18
// C08L 29/04
B29K 29:00
B29L 7:00
C08L 29:00

(21)Application number : 04-312827

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1992

(72)Inventor : NAKAO SUKEHIKO
KUBOTSU AKIRA
HAYASE HIROAKI
MUKAI YOSHITERU

(54) PVA BASED FILM AND OPTICAL FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a PVA (polyvinylalcohol) based film having an excellent optical homogeneity, a PVA based polarizing film and a PVA based phase difference film.

CONSTITUTION: The PVA based film having a $\cdot 1.0 \times 10^{-3}$ average double refractive index (Δn) and a $\cdot 0.13 \times 10^{-3}$ double refractive index variation (R_n), preferably has a 20 to 100 μ m average thickness (t) and a $\cdot 3\%$ thickness variation (R_t). The polarizing film using the PVA based film has a $\cdot 0.5\%$ monochromatic transmittance variation (R_y) and a $\cdot 2.5$ dichroism ratio variation (ΔR_d). The phase difference film using the PVA based film has a $\cdot 2\%$ phase difference variation (R_e).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

Requested Patent: JP6138319A
Title: PVA BASED FILM AND OPTICAL FILM ;
Abstracted Patent: JP6138319 ;
Publication Date: 1994-05-20 ;
Inventor(s): NAKAO SUKEHIKO; others: 03 ;
Applicant(s): KURARAY CO LTD ;
Application Number: JP19920312827 19921027 ;
Priority Number(s): ;
IPC Classification: G02B5/30 ; B29C55/02 ; C08J5/18 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a PVA (polyvinylalcohol) based film having an excellent optical homogeneity, a PVA based polarizing film and a PVA based phase difference film.

CONSTITUTION: The PVA based film having a



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-138319

(43) 公開日 平成6年(1994)5月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30		9018-2K		
B 2 9 C 55/02		7258-4F		
C 0 8 J 5/18	C E X	9267-4F		
// C 0 8 L 29/04	L G M	6904-4J		
B 2 9 K 29:00				

審査請求 未請求 請求項の数6(全11頁) 最終頁に続く

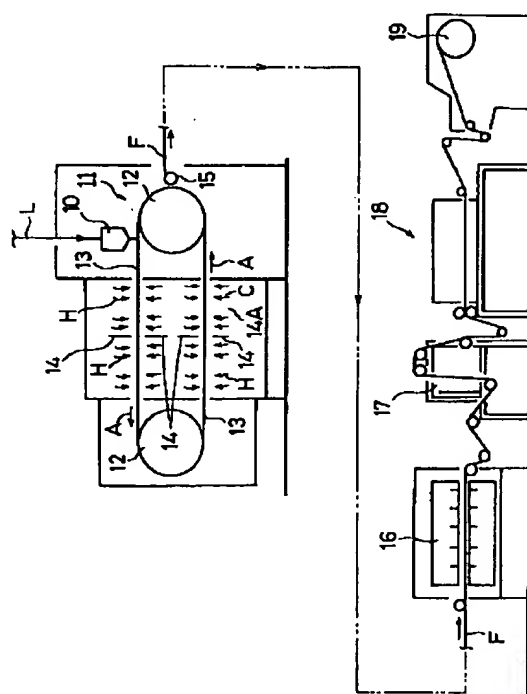
(21) 出願番号	特願平4-312827	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成4年(1992)10月27日	(72) 発明者	中尾 介彦 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	窪津 彰 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	早瀬 博章 愛媛県西条市朔日市892番地 株式会社ク ラレ内
		(74) 代理人	弁理士 杉本 修司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 PVA系フィルム及び光学用フィルム

(57) 【要約】

【目的】 光学的均質性の優れたPVA（ポリビニルアルコール）系フィルム、PVA系偏光膜及びPVA系位相差膜を提供する。

【構成】 平均複屈折率（ Δn ）が 1.0×10^{-3} 以下であり、かつ複屈折率むら（ R_n ）が 0.13×10^{-3} 以下であるPVA系フィルム。このフィルムにおいて、平均厚さ（ t ）が $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 、厚さむら（ R_t ）が3%以下であるのが好ましい。PVA系フィルムを用いた偏光膜は、単体透過度むら（ R_y ）が0.5%以下であり、かつ二色性比むら（ ΔR_d ）が2.5以下である。PVA系フィルムを用いた位相差膜は、位相差むら（ R_e ）が2%以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均複屈折率 (Δn) が 1.0×10^{-3} 以下であり、かつ複屈折率むら (R_n) が 0.13×10^{-3} 以下であるポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項2】 平均厚さ (t) が $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、かつ厚さむら (R_t) が 3% 以下である請求項1に記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項3】 単体透過度むら (R_y) が 0.5% 以下であり、かつ二色性比むら (ΔR_d) が 2.5 以下であるポリビニルアルコール系偏光膜。

【請求項4】 請求項1または2記載のポリビニルアルコール系フィルムを原反として使用して、請求項3に記載のポリビニルアルコール系偏光膜を製造することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜の製造方法。

【請求項5】 位相差むら (R_e) が 2% 以下であるポリビニルアルコール系位相差膜。

【請求項6】 請求項1または2記載のポリビニルアルコール系フィルムを原反として使用して、請求項5に記載のポリビニルアルコール系位相差膜を製造することを特徴とするポリビニルアルコール系位相差膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）系フィルム、PVA系偏光膜およびPVA系位相差膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 光の透過機能及び遮蔽機能を有する偏光板、並びに光の位相修正機能を有する位相差板は、光のスウィッチング機能を有する液晶とともに、液晶ディスプレイ (LCD) の基本的な構成要素である。このLCDの適用分野は初期の頃の電卓、時計等の小型機器から、ラップトップパソコン、ワープロ、液晶カラープロジェクター、液晶テレビ等の高品位でかつ大型化が要求される機器へと拡大されてきている。このような状況下において、偏光板及び位相差板に関しては、従来品よりも光学的均質性が優れた大型製品が要求されている。従来、偏光板及び位相差板に使用されるPVA系フィルムは、キャスト法（溶液流延法）により製造され（たとえば、特公昭51-23981号公報参照）、光学的均質性が低いものであった。したがって、従来のPVA系フィルムを原反として作られたPVA偏光膜及びPVA位相差膜のような光学用フィルムは光学的むらが大きいものであった。特に大型のPVA偏光膜及びPVA位相差膜はその両端部に大きい光学的むらを生じていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来技術によるPVA系フィルムには以下のような問題があった。

1) 従来のPVA系フィルムは、部分的に分子配向が異なった状態を有していた。この分子配向むらは複屈折率

によって測定される。従来のPVA系フィルムは、特にフィルムの幅方向の両端部の複屈折率が中央部よりも高くなっており、したがって平均複屈折率 (Δn) が高く、かつ複屈折率むら (R_n) も大きいという問題があった。

2) 従来のPVA系フィルムには、厚さむら (R_t) が大きく、特に広幅のPVA系フィルムの場合には厚さむら (R_t) が問題となっていた。

3) フィルムの長さ方向に大きな分子配向を有している場合には、偏光膜などに加工する際にフィルムの長さ方向に延伸する場合の延伸可能な延伸倍率（以下、「最大延伸倍率」と略記する）が低下したり、得られた偏光膜などに光学的むらが生じていた。

【0004】 また、従来のPVA系フィルムを原反としたPVA偏光膜及びPVA位相差膜には以下のような問題が生じていた。

1) 従来の複屈折率むら (R_n) が大きいPVA系フィルムを原反として使用した場合には、染色工程における染色むらや延伸工程における延伸むらが生じやすく、その結果、従来のPVA偏光膜は、二色性比むら (ΔR_d) や透過度むら (R_y) が大きかった。PVA位相差膜の場合も同様であり、従来の複屈折率むら (R_n) が大きいPVA系フィルムを原反として使用した従来のPVA位相差膜は、位相差むら (R_e) が大きかった。

2) 従来の厚さむら (R_t) が大きいPVA系フィルムを原反に使用した場合には、延伸工程で均一に延伸を行なうことがむづかしく、その結果、従来のPVA偏光膜は、二色性比むら (ΔR_d) や単体透過度むら (R_y) が大きく、また従来の位相差膜は位相差むら (R_e) が大きかった。

3) フィルムの幅方向の両端部において複屈折率が高いPVA系フィルムを原反として使用した場合には、広幅のPVA偏光膜の両端部の二色性比むら (ΔR_d) や透過度むら (R_y) が大きく、特に大型のLCDでは問題があった。また、広幅のPVA位相差膜の両端部の位相差むら (R_e) が大きかった。

【0005】 本発明は上記従来の問題に鑑みてなされたもので、光学的均質性の優れたPVA系フィルム、PVA系偏光膜、及びPVA系位相差膜を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する為に、鋭意検討した結果、本発明は第1発明として、平均複屈折率 (Δn) が 1.0×10^{-3} 以下であり、かつ、複屈折率むら (R_n) が 0.13×10^{-3} 以下であるPVA系フィルムを提供するものである。

【0007】 本発明における平均複屈折率 (Δn) 及び複屈折率むら (R_n) は、PVA系フィルムの複屈折率を測定し算出される。本発明における複屈折率は、リタデーション測定器（神崎製紙（株）製のKOBRA-2

1 (商品名) を使用して、20℃、相対湿度65%の環境下で6時間調湿したPVA系フィルムのリタデーションを測定するとともに、マイクロメータを使用して、フィルムの同一個所の厚さを測定し、リタデーションの測定値をフィルムの厚さの測定値で割ることにより求められる。

【0008】平均複屈折率(Δn)は、PVA系フィルムの製膜方向(以下、MD方向と略記する)の少なくとも1点の幅方向(以下、TD方向と略記する)について、1mmから10cmの範囲のピッチを固定して、上記測定方法により測定された複屈折率の平均値である。複屈折率むら(R_n)は、平均複屈折率(Δn)の測定と同様にして測定された複屈折率最大値と最小値の差である。上記測定方法及び以下の他の項目の測定方法においては、PVA系フィルムの実用に供されない部分(たとえばフィルムの両耳部、ロール状捲製品の内筒への接着部、ロール状捲製品の捲終りの端部等)は測定点から除かれる。

【0009】平均複屈折率(Δn)と複屈折率むら(R_n)はPVA系フィルムの光学的均質性を表し、各々の値が小さい程、光学的均質性が高いフィルムと言える。本発明のPVA系フィルムは、平均複屈折率(Δn)が 1.0×10^{-3} 以下、好ましくは 0.6×10^{-3} 以下、さらに好ましくは 0.3×10^{-3} 以下であり、かつ複屈折率むら(R_n)は 0.13×10^{-3} 以下、好ましくは 0.10×10^{-3} 以下、さらに好ましくは 0.07×10^{-3} 以下である。平均複屈折率(Δn)が 1.0×10^{-3} を超える場合には、PVA系フィルムの最大延伸倍率が低下する。複屈折率むら(R_n)が 0.13×10^{-3} を超える場合には、染色工程における染色むらや延伸工程における延伸むらが生じやすく、その結果、得られたPVA系偏光膜は、二色性比むら(ΔR_d)や透過度むら(R_y)が大きくなり、品質上好ましくない。また、PVA系位相差膜の場合も同様であり、原反のPVA系フィルムの複屈折率むら(R_n)がそのまま残り、その結果、得られたPVA系位相差膜には、位相差むら(R_e)(複屈折率と厚さの積のむら)が大きくなり、品質上好ましくない。

【0010】本発明は第2発明として、平均厚さ(t)が20~100 μm であり、かつ厚さむら(R_t)が3%以下であり、かつ平均複屈折率(Δn)が 1.0×10^{-3} 以下であり、かつ複屈折率むら(R_n)が 0.13×10^{-3} 以下であるPVA系フィルムを提供するものである。

【0011】本発明における平均厚さ(t)は、接触式フィルム厚み連続式測定器(安立電気(株)製)を使用して、直径3mmのダイヤモンド球の検出端に30gの測定荷重を加え、1.5m/minの引取り速度で、連続的に測定され、20℃、相対湿度65%の環境下で6時間調湿したPVA系フィルムのMD方向の少なくとも

1点の全幅方向にわたり測定し、かつTD方向の少なくとも1点のMD方向に1mの長さにより測定された値の平均値である。

【0012】厚さむら(R_t)は、平均厚さ(t)の測定と同様にして測定された厚さの最大値と最小値から、次式により算出される。

$$\text{厚さむら}(R_t) = \{ (\text{厚さの最大値} - \text{厚さの最小値}) / \text{平均厚さ}(t) \} \times 100$$

平均複屈折率(Δn)及び複屈折率むら(R_n)は、第1発明の方法で求められる。

【0013】本発明のPVA系フィルムは平均厚さ(t)が20~100 μm の範囲、好ましくは50~100 μm 、さらに好ましくは60~80 μm の範囲であり、かつ厚さむら(R_t)が3%以下、好ましくは2.7%以下、さらに好ましくは2.0%以下である。PVA系フィルムの平均厚さ(t)が20 μm 未満の場合には、PVA系フィルムを偏光膜に加工する時の延伸工程において延伸むらが生じやすく、延伸後のフィルム厚さが薄くなる為、その取扱いがむづかしくなる。PVA系フィルムの厚さ t が100 μm を超える場合にも延伸工程において延伸むらが生じやすい。

【0014】また、厚さむら(R_t)が3.0%を超える場合には、PVA系フィルムを偏光膜に加工する時の延伸工程において、局所的な延伸むらが生じ、その結果、得られた偏光膜は、二色性比むら(ΔR_d)や透過度むら(R_y)が大きくなり好ましくない。またPVA系位相差膜の場合も同様であり、原反のPVA系フィルムの厚さむら(R_t)がそのまま残り、位相差むら(R_e)が大きくなり好ましくない。平均複屈折率(Δn)及び複屈折率むら(R_n)の制限条件及び好適条件は、第1発明と同一である。

【0015】本発明のPVA系フィルムの長さおよび幅には特に制限がない。PVA系フィルムの幅の下限としては50cm以上が好ましく、80cm以上がより好ましく、100cm以上が特に好ましい。PVA系フィルムの幅の上限としては3m以下が好ましく、2.5m以下がより好ましい。PVA系フィルムの長さとしては1m以上が好ましく、10m以上がより好ましい。

【0016】本発明のPVA系フィルムのその他の構成要件については特に制限はない。本発明において用いられるPVA系重合体の重合度は、1000以上が好ましく、1000~20000がより好ましく、1500~10000がさらに好ましく、3000~10000が特に好ましい。PVA系重合体のけん化度は、特に制限はないが、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上が更に好ましい。

【0017】本発明のPVA系重合体は、ビニルエステル系モノマーの重合体をけん化することにより得られる。ビニルエステル系モノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パレリン酸ビニル、

カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、2, 2, 4, 4-テトラメチルバレリアン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビバリン酸ビニル及びパーサティック酸ビニルなどが挙げられる。これらのなかでも酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニルが単独もしくは混合物として好ましく使用される

【0018】また、本発明のPVA系重合体の立体構造としては、一般的にはアタクチック構造のものが使用されるが、アイソタクチック構造またはシンジオタクチック構造に富んだものも使用される。

【0019】また、上記のビニルエステル系モノマーと共重合可能なモノマーを共重合することも差し支えなく、これらの共重合可能なモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオレフィン類；アクリル酸及びその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸1-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸1-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸1-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸1-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩またはその4級塩、N-メチロールアクリルアミド及びその誘導体などのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩またはその4級塩、N-メチロールメタクリルアミド及びその誘導体などのメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、1-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、1-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸及びその塩またはそのエステル；イタコン酸及びその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。これらの共重合可能なモノマーの

含有量としては、10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましい。

【0020】PVA系重合体の可塑剤としては、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの多価アルコール系可塑剤及びこれらの混合物が挙げられ、これらの多価アルコール系可塑剤のなかでもグリセリンが好ましい。可塑剤を添加しても、添加しなくても良いが、可塑剤を添加する場合には、PVA系重合体100重量部に対して2~20重量部程度添加する。

【0021】本発明のPVA系フィルムの特徴は光学むら及び厚さむら(Rt)が小さいことであり、該PVA系フィルムの製造方法としては、PVA系重合体溶液からなる原液をキャスト用基材上に流延し、乾燥して得られたフィルムを上記キャスト用基材から剥離する時のフィルムの含水率を10重量%（以下において、重量%を「wt%」と略記することがある）未満に設定することにより得られる。

【0022】本発明におけるフィルムの含水率は、フィルムをキャスト用基材から剥離した直後、外気湿度の影響を受けない様にして少なくとも5点以上の点でフィルムを採取し、赤外線真空乾燥機を用いて、フィルム約2gを2 Torrの減圧下で50℃、2時間乾燥し、乾燥前後のフィルムの重量測定を行い、次式で算出される値の平均値である。

含水率 = $\{ (\text{乾燥前の重量} - \text{乾燥後の重量}) / (\text{乾燥前の重量}) \} \times 100$

本測定方法は、フィルムに含まれるグリセリン等の可塑剤が蒸発しない条件である。

【0023】キャスト用基材からフィルムを剥離する時のフィルムの含水率は10重量%未満であれば特に制限はないが、3重量%以上10重量%未満が好ましく、5~8重量%がより好ましい。

【0024】キャスト用基材からフィルムを剥離する時の含水率が10重量%以上の場合には、フィルムTD方向の両端部において大きな剥離むらを生じ、両端部の複屈折率が高くなり、また中央部においても複屈折率むらが大きくなり、厚薄むらも大きくなる。剥離時の含水率が3重量%未満の場合には、フィルムのカールが増し、その後の製造工程において取扱いが難しくなる場合がある。

【0025】上記の条件で製膜するためのキャスト用乾燥装置としては、ドラム式製膜機、ベルト式製膜機などがあり、熱処理装置としてはドラム式熱処理機、熱風式熱処理機などが挙げられる。本発明におけるPVA系フィルムの製造プロセスの一例を以下に示す。

【0026】図1は本発明のPVA系フィルムの製造に用いられるベルト型製膜機11を示す。このベルト型製膜機11は、ダイ10を有している。ダイ10には、P

V A系重合体水溶液からなる原液Lが供給される。上記ダイ10は、幅方向（図1の紙面に垂直な方向）に長いスリット状の開口を有しており、この開口から原液Lを幅方向に均一な厚みで、キャスト用基材としてのベルト13上に流し出すものである。

【0027】上記ベルト型製膜機11は、一對のローラ12、12間に架け渡されて走行する無端状の上記ベルト13を有し、上記ダイ10から流れ出た原液をベルト13上に流延させるとともに乾燥させるものである。上記ベルト13は、たとえばステンレススチールからなり、その外周表面は鏡面仕上げがなされている。このベルト13の外周及び内周には、それぞれ、ベルト13の進行方向に空間を仕切る仕切壁14が設けられている。上記ベルト13の外周面及び内周面には、温風機（図において温風機の記載は省略されている）から80～170℃の熱風Hが吹き付けられて、原液の乾燥を促進している。また、剥離の際のフィルム強度を上げる目的で、最も下流のゾーン14Aにおいては、フィルムFを常温の風Cにより冷却してもよい。

【0028】右側のローラ12の付近には、剥がしローラ15が設けられており、所定含水率まで乾燥したフィルムFが、剥がしローラ15によりベルト13から剥がされる。フィルムFは、図1の熱処理機16、調湿機17及び検査機18を経て、ワインダ19に巻き取られる。上記熱処理機16は、100～170℃程度の熱風をフィルムFに吹き付けて、フィルムFの結晶度などを变化させるものである。上記調湿機17は、フィルムFの水分を、たとえば5重量%程度に調整するものである。上記検査機18は、物理的な欠陥、異物、厚み及び水分などを検査するものである。

【0029】つぎに、このベルト型製膜機11を用いた場合の製造方法について説明する。PVA系重合体水溶液からなる原液Lは、ダイ10に送られ、ベルト13上に流出する。ベルト13上に流れ出た原液Lは、図1のベルト13が矢印A方向に走行することにより流延され、ベルト13上において、熱風Hにより乾燥が促進される。ここで、ベルト13は、後述のドラムと異なり、長くすることができるので、乾燥時間を長くとして、ベルト13上でフィルムFを充分乾燥させることができるから、フィルムFの含水率を容易に10重量%未満まで小さくし、フィルムFをベルト13から容易に剥がすことができる。そのため、複屈折率が均一でかつ低くなる。しかも、複屈折率が幅方向に均一で、かつ低いフィルムFが得られるので、光学用フィルムの製造工程におけるフィルムの延伸性が向上する。

【0030】また、図1のベルト型製膜機11はそのベ*

$$V = (Y_{para} - Y_{cross}) / (Y_{para} + Y_{cross})^{0.5}$$

Y_{para} は2枚の偏光膜をその配向方向が平行になるように重ねた場合の透過率であり、 Y_{cross} は2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ねた場合の透過率で

*ルト13を長くすることに特に制約はないから、ベルト13を長くすることによって、乾燥時間を長くできる。したがって、フィルムFを十分に乾燥させながら、ベルト速度を速くして、ラインの生産能力を上げることができる。ベルト13の走行速度は、5～50m/分程度の範囲で適宜選択される。また、ベルト13上での滞留時間は、1～10分程度の範囲で適宜選択される。

【0031】また、このベルト型製膜機11のように、ベルト13の走行方向に仕切り壁14を設けて、熱風Hをベルト13に当てた場合は、各仕切壁14間において熱風Hの温度を変えることができる。そのため、フィルムFの乾燥状態（乾燥段階）に応じた最適な温度を選択することができる。これにより、更にフィルムの延伸性を向上させることができる。

【0032】図2はドラム型製膜機21を示す。同図において、図1のベルト型の場合と同一の工程を経て得られた原液Lをダイ10へ定量供給し、ドラム型のロール22上でフィルムを成形し、乾燥ロール23にて乾燥させて、PVA系フィルムFを製造する。フィルムFは、熱処理機16、調湿機17及び検査機18を経て、ワインダ19に巻き取られる。

【0033】本発明において、PVA系重合体の溶媒としては、水が好ましく用いられる。しかし、防爆型の製膜装置を用いる場合には、溶媒として、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、炭素数1～10のジアミン化合物、炭素数1～10のトリアミン化合物などの有機溶媒を用いてもよく、これらの有機溶媒のなかでも、ジメチルスルホキシドが好ましい。また、これらの溶媒の混合物でもよい。

【0034】本発明は第3発明として、単体透過度むら（ R_y ）が0.5%以下であり、かつ、二色性比むら（ ΔR_d ）が2.5以下であるPVA系偏光膜を提供するものである。本発明における単体透過度むら（ R_y ）及び二色性比むら（ ΔR_d ）は、PVA系偏光膜の偏光度（V）及び単体透過率（Y）を測定して算出される。偏光度（V）及び単体透過率（Y）は、日本電子機械工業規格ED-2521に準じて、JIS規格Z-8701「2度視野XYZ系による色の表示方法」を適用し、「透過物体の三刺激値」の中の刺激値（Y）を透過率とした。標準光源はC光源、波長域は380～780nm、分光光度計は島津製UV-2200を用いた。単体透過率（Y）：偏光膜1枚の光の透過率を測定した。

偏光度（V）：次式により求めた。

ある。

【0035】単体透過度むら（ R_y ）は、PVA系偏光膜の延伸方向の少なくとも1点において、延伸方向の直

9

交方向について、1mmから10cmの範囲のピッチを固定して、上記測定方法により測定された単体透過率(Y)の最大値と最小値の差である。二色性比むら(ΔR_d)は、PVA系偏光膜の延伸方向の少なくとも1点*

$$R_d = \text{Log}(Y \times (1 - V)) / \text{Log}(Y \times (1 + V))$$

【0036】本発明の単体透過度むら(R_y)は0.5%以下、好ましくは0.3%以下、更に好ましくは0.2%以下であり、二色性比むら(ΔR_d)は2.5以下、好ましくは2.0以下、更に好ましくは1.0以下である。単体透過度むら(R_y)が0.5%を超える場合または二色性比むら(ΔR_d)が2.5を超える場合には、偏光性能むらが大きいために、LCDに用いられる場合には表示むらを生じ、好ましくない。

【0037】本発明のPVA系偏光膜のその他の構成要件については特に制限はない。本発明において用いられる二色性物質としては、ヨウ素のほか、いわゆる二色性染料が単独または混合して用いられる。二色性物質の含有量は、偏光膜として要求される偏光度及び透過度を満たすべく、0.01~1重量%の範囲に調整される。本発明におけるPVA系偏光膜中の二色性物質以外の配合成分に関しては特に制限はないが、染色工程及び延伸工程で添加されるホウ酸及び金属イオン(亜鉛、コバルト等)が挙げられるが、その含有量に関しても特に制限はない。本発明におけるPVA系偏光膜の膜厚は、特に制限はないが、5~50 μm が好ましく、10~40 μm がより好ましい。本発明の偏光膜の幅および長さには特に制限はない。偏光膜の幅の下限としては25cm以上が好ましく、50cm以上がより好ましい。偏光膜の長さとしては1m以上が好ましく、10m以上がより好ましい。

【0038】本発明は第4発明として、上記第1発明または第2発明のPVA系フィルムを原反として使用してPVA系フィルム偏光膜を製造する方法を提供する。本発明におけるPVA系偏光膜の製造方法は、上記の構成要件以外には特に制限はないが、以下にその好ましい態様を記載する。原反のPVA系フィルムを膨潤、染色、一軸延伸、ホウ酸化合物処理、乾燥して偏光膜を作製する。染色は延伸の前、延伸中、延伸後のいずれも可能である。染料としては沃素-沃化カリあるいは二色性染色等が使用できる。

【0039】一軸延伸は温水中で行なってもよく、または吸水後のフィルムを空気中で行なってもよい。本発明の原反のPVA系フィルムは、従来のフィルムよりも延伸倍率を大きくとることができ、一軸方向に3倍以上、好ましくは4倍以上、より好ましくは5倍以上延伸することが好ましい。延伸時の温度としては20~200℃、延伸速度としては温度条件によっても異なるが、原反のPVA系フィルムの元の長さを基準として10~1000%/分から選ぶのが普通である。

【0040】ホウ酸化合物処理に用いられるホウ酸化合

10

*において、延伸方向の直角方向について、1mmから10cmの範囲のピッチを固定して、上記測定方法によりYとVを測定し、次式により算出された二色性比(R_d)の最大値と最小値の差である。

物としては、ホウ酸及びホウ砂が挙げられる。ホウ酸化合物水溶液の濃度としては1~8重量%、ホウ酸化合物水溶液の温度としては20~60℃の範囲から適宜選択される。ホウ酸化合物処理時の浴中に沃素化合物を混合させるのが実用上好ましい。ホウ酸化合物処理された一軸延伸フィルムは、温度50~200℃、1~5分の条件で乾燥を兼ねた加熱処理が施される。

【0041】本発明において原反として使用されるPVA系フィルムは、平均複屈折率(Δn)が低く、複屈折率むら(R_n)が少なく、厚薄むらが少ないことから、染色工程においては染料の吸着性が良く、染色むらが生じにくく、延伸工程においては、延伸倍率を高くでき、延伸むらが少なくなる為、光学むらの少ない偏光膜が得られるものと推定される。

【0042】本発明は第5発明として、位相差むら(R_e)が2%以下であるポリビニルアルコール系位相差膜を提供する。本発明における位相差むら(R_e)は、PVA系位相差膜のリタレーション(複屈折率×膜厚)を測定し算出される。リタレーションは、リタレーション測定器(神崎製紙(株)製のKOBRA-21(商品名))を使用して測定される。位相差むら(R_e)は、PVA系位相差膜の延伸方向の少なくとも1点の延伸方向と直交方向について、1mmから10cmの範囲のピッチを固定して、第1発明の測定方法により測定されたリタレーション値の平均値、及び最大値と最小値の差から次式により算出される。

$$\text{位相差むら}(R_e) = \{ (\text{リタレーション値の最大値} - \text{リタレーション値の最小値}) / \text{リタレーション値の平均値} \} \times 100$$

【0043】本発明の位相差むら(R_e)は2%以下であり、好ましくは1.4%以下、更に好ましくは1.0%以下である。位相差むら(R_e)が2%を超える場合には、位相差膜としての位相差の修正機能が劣り好ましくない。

【0044】本発明のPVA系位相差膜のその他の構成要件については特に制限はなく、PVA系位相差膜の膜厚は5~70 μm 程度が好ましい。PVA系位相差膜の配合成分としては特に制限はないが、ホウ酸、ホウ砂、紫外線吸収剤あるいは安定剤などが添加されていてもよい。本発明の位相差膜の幅および長さには特に制限はない。位相差膜の幅の下限としては40cm以上が好ましく、60cm以上がより好ましい。位相差膜の長さとしては1m以上が好ましく、10m以上がより好ましい。

【0045】本発明は第6発明として、上記第1発明または第2発明のPVA系フィルムを原反として使用して

PVA系位相差膜を製造する方法を提供する。本発明におけるPVA系位相差膜の製造方法は、上記の構成要件以外には特に制限はないが、以下にその好ましい態様を記載する。

【0046】原反のPVA系フィルムを一軸延伸、乾燥、熱固定して、PVA系位相差膜を作製する。PVA系フィルムを20～50℃の水中で膨潤し、20～50℃の空气中、あるいは水中で1.01～3倍に一軸方向に延伸し、50～100℃で乾燥し、50℃～200℃で熱固定する方法、あるいはPVA系フィルムを20～100℃に予熱し、80～180℃の空气中で1.01～3倍に一軸方向に延伸し、50℃～200℃で熱固定する方法が挙げられる。

【0047】予熱装置としては、ロール予熱、熱風予熱装置等が挙げられ、延伸装置としては二本ロールあるいは多段延伸装置、テンタータイプ延伸装置等が挙げられる。本発明のPVA系フィルムは、平均複屈折率が低く、複屈折率むらが少なく、厚薄むらが少ないため、均一に延伸が可能であり、延伸むらによる位相差むらを生じにくく、光学的に均質なPVA位相差膜を得ることができるものと推定される。

【0048】

【実施例】以下の実施例において本発明をより具体的に説明する。なお、以下の実施例及び比較例におけるフィルム、偏光膜及び位相差膜の物性は、以下の方法により測定した。また、以下の測定において、フィルム、偏光膜及び位相差膜の耳部はサンプリングから除外した。

【0049】平均複屈折率(Δn)及び複屈折率むら(R_n):フィルムの幅方向に5cmピッチでサンプリングを行ない、20℃、相対湿度65%の環境下で6時間調湿した後、リタデーション測定器(神崎製紙(株)製のKOBRA-21(商品名))を使用して、リタデーションを測定するとともに、同一の場所についてマイクロメータを用いてフィルムの厚さを測定した。つぎに、リタデーションの測定値をフィルムの厚さの測定値で割ることにより、複屈折率を計算した。サンプルの各点について複屈折率を求めて、その平均値を平均複屈折率(Δn)とし、サンプルの各点の複屈折率の最大値と最小値の差を求めて、複屈折率むら(R_n)とした。

【0050】平均厚さ(t)及び厚さむら(R_t):フ

ダイ : T型スリットダイ
ドラム型製膜機: キャストロール

熱処理機: 熱風式

フィルム剥離時の含水率 8.0wt%

出口フィルムの含水率 1.8wt%

調湿後のフィルムの含水率 6.5wt%

イルムの幅方向に等間隔で全幅5点及びフィルムの長さ方向に1mの等間隔で5点の合計10点のサンプリングを行い、20℃、相対湿度65%の環境下で6時間調湿した後、接触式フィルム厚み連続式測定器(安立電気(株)製)を使用して、直径3mmのダイヤモンド球の検出端に、30gの測定荷重を加え、1.5m/minの引取り速度で、フィルムの厚さを測定した。つぎに、10点のサンプルの測定値から、平均値を計算して平均厚さ(t)とし、10点のサンプルの測定値の最大値と最小値の差から、第2発明の説明の欄に記載した式により、厚さむら(R_t)を求めた。

【0051】単体透過度むら(R_y)及び二色性比むら(ΔR_d):上記の第3発明の説明の欄に記載した測定方法により、PVA偏光膜の延伸方向の1点において、延伸方向の直角方向に4cmピッチで単体透過率(Y)及び偏光度(V)を測定し算出した。

【0052】位相差むら(R_e):PVA位相差膜の延伸方向の1点の延伸方向と直角方向に5cmピッチでサンプリングを行い、リタデーション測定器(神崎製紙(株)製のKOBRA-21(商品名))を使用して測定されたリタデーションの測定値の最大値と最小値の差から、第5発明の説明の欄に記載した式により、位相差むら(R_e)を求めた。

【0053】含水率及び含水率むら:上記の第2発明の説明の欄に記載した方法により、PVA系フィルムの幅方向について5cmピッチでフィルムを採取して、測定算出した。

【0054】最大延伸倍率:35℃のホウ酸4重量%水溶液中で、15cm幅のPVA系フィルムのサンプルを用いて、延伸速度0.26m/minで延伸した時の延伸可能な最大延伸倍率を示した。

【0055】実施例1

PVA(重合度1750、けん化度99.9モル%)100重量部とグリセリン12重量部、さらに溶媒として水を加え、含水率60%wb(ウェットベースにおける重量%)、以下同じ)の均質な原液をダイへ定量供給し、図2のドラム型製膜機21にて厚さ75 μ m、幅2.0mのPVAフィルムを製造した。なお、乾燥ロールは使用しなかった。以下に、主な製造条件を示す。

ダイ温度 100℃

直径 2m

回転速度 2m/分

ロール温度 90℃

乾燥時間 155秒

フィルム剥離時の含水率 8.0wt%

熱風温度 160℃

処理時間 15秒

出口フィルムの含水率 1.8wt%

調湿後のフィルムの含水率 6.5wt%

(8)

14

13

こうして得られたフィルムの物性を表1に示す。このフィルムは、厚さむら、平均複屈折率及び複屈折率むらが小さく、延伸性も良好であった。

【0056】実施例2

PVA (重合度4300、けん化度99.9モル%) 1*
 ダイ : T型スリットダイ
 ベルト型製膜機: ステンレス製ベルト

乾燥条件

*00重量部とグリセリン12重量部、さらに溶媒として水を加え、含水率70%wbの均質な原液をダイへ定量供給し、図1のベルト型製膜機11にて厚さ75 μ m、幅1.5mのPVAフィルムを製造した。以下に、主な製造条件を示す。なお、熱処理は実施しなかった。

ダイ温度 100℃
 長さ 20m
 ベルト速度 8m/分
 風温 130~155℃
 乾燥時間 145秒

フィルム剥離時の含水率 9.8wt%

こうして得られたフィルムの物性を表1に示す。このフィルムは、厚さむら、平均複屈折率及び複屈折率むらが小さく、延伸性も良好であった。

【0057】実施例3

PVA (重合度1750、けん化度99.9モル%) 1*
 ダイ : T型スリットダイ
 製膜機: ステンレス製ベルト

*00重量部、さらに溶媒として水を加え、含水率60%wbの均質な原液をダイへ定量供給し、図1のベルト型製膜機11にて、厚さ75 μ m、幅1.5mのフィルムを製造し、熱処理機16で熱処理を施した。以下に、主な製造条件を示す。

ダイ温度 100℃
 長さ 20m
 ベルト速度 10m/分
 乾燥温度 100℃~150℃
 乾燥時間 120秒

フィルム剥離時の含水率 9.0wt%

熱処理機: 熱風式

熱風温度 160℃
 処理時間 15秒

出口フィルムの含水率 1.5wt%

調湿後のフィルムの含水率 6.0wt%

こうして得られたフィルムの物性を表1に示す。このフィルムは、厚さむら、平均複屈折率及び複屈折率むらが小さく、延伸性が良好であった。

【0058】比較例1

ダイ : 実施例1と同じ
 ドラム型製膜機: キャストロール

★30

実施例1と同じ
 回転速度 5m/分
 ロール温度 90℃
 乾燥時間 62秒
 フィルム剥離時の含水率 25wt%
 ロール温度 70℃~110℃
 乾燥時間 100秒
 熱風温度 160℃
 処理時間 15秒

乾燥ロール

熱処理機: 熱風式

出口フィルムの含水率 1.5wt%

調湿後のフィルムの含水率 6.3wt%

こうして得られたフィルムの物性を表1に示す。このフィルムは厚さむら、平均複屈折率及び複屈折率むらが大きく、延伸性についても実施例に比べ低い。

【0059】比較例2

ダイ : 実施例2と同じ
 製膜機 : 実施例2と同じ

実施例1と同じ原液をダイへ定量供給し、図1のベルト型製膜機11にて厚さ75 μ m、幅1.5mのフィルムを製造し、熱処理機16で熱処理を施した。以下に、主な製造条件を示す。

ベルト速度 16m/分
 乾燥温度 100℃~150℃

熱処理機：熱風式

乾燥時間 70秒
 フィルム剥離時の含水率 20wt %
 熱風温度 165℃
 処理時間 9秒
 出口フィルムの含水率 5.2wt %
 調湿後のフィルムの含水率 6.5wt %

こうして得られたフィルムの物性を表1に示す。このフィルムは、厚さむら、平均複屈折率及び複屈折率むらが大きく、延伸性についても実施例に比べ低い。

【0060】実施例4

実施例1のPVA系フィルムを原反として使用し、湿式ヨウ素先染め、一軸延伸により偏光膜を製造した。製造工程として膨潤、染色、水洗、延伸、ホウ酸処理及び乾燥の工程を通し、染色液の沃化カリウム／沃素の重量比率は100に固定し、沃素濃度は、偏光膜の単体透過率43%をカバーするように1~20g／リットルの間で適宜調整した。延伸浴にはホウ酸4重量%添加し、最大延伸倍率まで延伸した。ホウ酸処理浴にはホウ酸4重量%、沃化カリ4重量%を添加した。乾燥は50℃の熱風で行った。上記の操作により幅1.2mの偏光膜を得た。偏光膜の物性を表2に示す。このPVA偏光膜は透過度むら、二色性比むらが小さいものであった。

【0061】実施例5

実施例3のPVA系フィルムを原反として、実施例4と同様な方法により、幅0.9mの偏光膜を得た。偏光膜の物性を表2に示す。この偏光膜は実施例4同様に透過度むら、二色性比むらが小さいものであった。

【0062】比較例3

比較例1のPVAフィルムを原反として、実施例4と同様な方法により、幅1.2mの偏光膜を得た。偏光膜の*

*物性を表2に示す。この偏光膜は、透過度むら及び二色性比むらが大きく、特に偏光膜両端部においては、そのむらが大きかった。

10 【0063】実施例6

実施例3の原反を使用し、一軸延伸により位相差膜を製造した。製造工程として膨潤、延伸、乾燥及び熱固定の工程を通し、膨潤及び延伸は35℃水中で、製品の位相差膜の位相差が350nmとなる様に延伸倍率を決定した。熱処理強化後の原反の物性及び得られた幅1.2mの位相差膜の物性を表3に示す。原反の複屈折率が低く、延伸倍率が上げられたこと、また、原反の複屈折率むらが小さく、厚さむらが小さい為、得られた位相差膜は位相差むらが少なかった。

20 【0064】比較例4

比較例2の原反を使用し、実施例6と同様な方法により、位相差膜を製造した。原反の物性及び得られた幅1.2mの位相差膜の物性を表3に示す。得られた位相差膜は位相差むらの大きなものであった。比較例4で得られた位相差膜の製品幅は、延伸倍率が実施例6に比較し低い為、実施例6に比較して広幅であったが、両端部を除いた幅1.2mの位相差膜として各測定を実施した。

【0065】

【表1】

PVAフィルムの物性

	剥離時の含水率 (wt%)	平均厚さ t(μm)	厚さむら Rt(%)	平均複屈折率 Δn(×10 ⁻³)	複屈折率むら Rn(Δn)(×10 ⁻³)	最大延伸倍率 (倍)
実施例1	8.0	74.8	1.9	0.38	0.08	5.2
実施例2	9.8	75.1	2.2	0.20	0.07	4.7
実施例3	9.0	75.3	2.1	0.40	0.09	5.2
比較例1	25.0	74.8	7.4	1.95	0.71	4.5
比較例2	20.0	75.2	6.0	1.80	0.60	4.6

【0066】

【表2】

PVA偏光膜の物性

	原反	延伸倍率 (倍)	透過度 Y(%)	透過度むら Ry(%)	偏光度 V(%)	二色性比むら ΔRd
実施例4	実施例1	5.2	43.1	0.28	98.9	1.8
実施例5	実施例3	5.2	43.3	0.40	98.8	2.4
比較例3	比較例1	4.5	43.1	1.5	96.2	5.2

【0067】

* * 【表3】

PVA位相差膜の物性

	原反	延伸倍率 (倍)	製品幅 (m)	位相差 (nm)	位相差係 Re(%)
実施例6	実施例3	1.5	1.2	352	1.5
比較例4	比較例2	1.8	1.2	351	11.4

【0068】

【発明の効果】

(1) 平均複屈折率が小さく、かつ複屈折率むらが少ないPVA系フィルムを使用することにより、偏光性能むらの少ない、高品位のPVA系偏光膜を得ることができる。また、位相差むらの少ないPVA系位相差膜を得ることができる。

(2) さらに、厚薄の少ないPVA系フィルムを使用することにより、PVA系偏光膜及びPVA系位相差膜の光学的均質性が向上する。

(3) LCDの大型化に伴う広幅のPVA系偏光膜及びPVA系位相差膜に対しても、光学的均質性の高い製品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

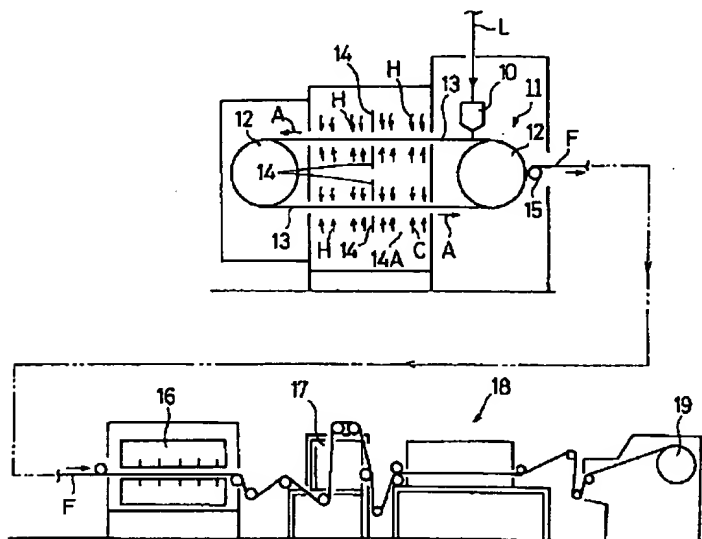
【図1】 本発明に係るフィルムの製造装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】 本発明に係るフィルムの製造装置の他例を示す概略構成図である。

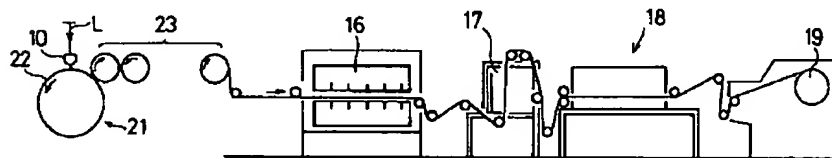
【符号の説明】

11…ベルト型製膜機、21…ドラム型製膜機。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 L 7:00		4F		
C 0 8 L 29:00				

(72) 発明者 向井 義晃
愛媛県西条市朔日市892番地 株式会社ク
ラレ内